


PRODUCTION OF QUARTZ-BASED DOPED GLASS**Publication number:** JP3050130 (A)**Publication date:** 1991-03-04**Inventor(s):** OIBE AKIRA**Applicant(s):** FURUKAWA ELECTRIC CO LTD**Classification:**

- international: G02B6/00; C03B8/04; C03B20/00; C03B37/014; G02B6/00;
C03B8/00; C03B20/00; C03B37/014; (IPC1-7): C03B20/00;
C03B37/014; G02B6/00

- European: C03B37/014B4

Application number: JP19890187045 19890719**Priority number(s):** JP19890187045 19890719**Also published as:** JP2677871 (B2)**Abstract of JP 3050130 (A)**

PURPOSE:To render a concn. distribution of a dopant fit for the material of a functional optical fiber by impregnating dopant ions into a base material made of quartz-based porous glass and sintering the base material after heating in a specified atmosphere. **CONSTITUTION:**A base material made of quartz-based porous glass is immersed in a soln. contg. dopant ions to impregnate the dopant ions into the base material. This base material is dried and heated in a reducing atmosphere contg. one or more kinds of gaseous halogen compds. selected among chlorine and bromine compds. or in an oxygen-free atmosphere contg. the gaseous halogen compds. to stabilize the dopant. The base material is then sintered.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-50130

⑬ Int. Cl.⁵

C 03 B 20/00
37/014
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6 Z
A

庁内整理番号

8821-4G
8821-4G
7036-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 石英系ドープトガラスの製造方法

⑯ 特 願 平1-187045

⑰ 出 願 平1(1989)7月19日

⑱ 発 明 者 及 部 晃 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 齋藤 義雄

明 細 書

1 発明の名称

石英系ドープトガラスの製造方法

2 特許請求の範囲

石英系多孔質ガラス製の母材をドーパントイオン溶液に浸漬してその母材中にドーパントイオンを含浸させるドープ工程と、該ドープ工程後の母材を乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程後の母材を焼結する焼結工程とを備えた石英系ドープトガラスの製造方法において、上記乾燥工程を終えた後から上記焼結工程を終えるまでの間、塩素系、臭素系のうちの一種以上のハロゲン化合物ガスを含む還元性雰囲気内、または、塩素系、臭素系のうちの一種以上のハロゲン化合物ガスを含む無酸素雰囲気内で上記母材を加熱処理する加熱処理工程が介在されていることを特徴とする石英系ドープトガラスの製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は情報、エレクトロニクス、エネルギー、

医療などの技術分野で用いられる石英系ドープトガラスの製造技術に関し、特に、機能性光ファイバの素材に適した石英系ドープトガラスを製造することのできる技術に係るものである。

〔従来の技術〕

光機能性ガラスの研究開発にともない、希土類元素をコアに含む機能性光ファイバが提供されており、これの応用に関する研究報告が、すでになされている。

ちなみに、希土類イオンの電子単位間の誘導放出による光増幅を利用したものとして、レーザファイバ、ファイバ型光増幅器が下記の文献により報告されている。

〔希土類ファイバレーザに関する文献〕

C.J.Koester and E.Snitzer:

Appl.Opt., 3, 1182 (1964).

S.B.Poole et al.:

Electron. Lett., 21, P.738 (1985).

〔光増幅器に関する文献〕

R.J.Nears et al.:

Electron. Lett., 23, P.1026 (1987).

E.Desurvire et al.:

Opt. Lett., 12, 888 (1987).

希土類イオンの吸収変化を利用したものとして、温度分布センサ、放射線センサが下記の文献により報告されている。

[分布型温度センサに関する文献]

M.C.Farries et al.:

Electron. Lett., 22, P.418 (1986).

[放射線センサに関する文献]

K.Iaomura et al.:

Proceedings of SPIE, 787, P.62 (1987).

石英系光ファイバ母材に希土類元素をドーブする方法として溶液含浸法があり、これは、Soot Impregnation, Solution, Molecular Stuffingとも呼ばれている。

かかる溶液含浸法では、スート、キセロゲルなどの多孔質体にドーバントイオンを含む溶液を含浸させた後、これを乾燥、焼結してドーブトガラスを得る。

Electron. Lett., 21, P.737 (1985).

[VAD気相ドーブ法に関する文献]

清水ほか：昭和61年通信学会全国大会予稿集

講演番号 1138, P.4-309

しかし、近年では、MCVD法についても、つぎの文献がみられる。

J.E.T.Townsend et al.:

Electron. Lett., 23, P.323 (1987).

B.J.Ainslie et al.:

Mater. Lett., 6, P.139 (1988).

これらの両論文では、火炎温度を下げたスート状の多孔質コアガラス層を堆積させた後、これに希土類イオン溶液を含浸させる技術が報告されており、気相ドーブ法を用いない理由として、0.09 mol%以上の高濃度ドーブがむずかしいこと、ドーブ液を一定に保持する上で非常に精密な制御が要求されること、二種類以上の希土類元素のドーブ能力に限界があること等をあげている。

その他、例外的に、気相の希土類有機キレートを用いて5wt%以上のEr, Ybをドーブする技術が特

この種の手法は古くからあり、光ファイバプロセスへの応用も下記の文献にて報告されている。

P.C.Schultz:

J.Amer. Ceram. Soc., 57, P.309 (1974).

この先行技術の場合、外付け法で作製したスートにFe, Crなどの3d-遷移金属元素をドーブしていたが、その後、希土類元素のドーブにも適用されるようになった。

ドーバントを含浸させるための多孔質ガラスの合成は、通常のVAD法、ゾルゲル法によっても可能である。

溶液含浸法以外には、下記の文献に示されたプラズマ法、MCVD法、VAD気相ドーブ法のごとく、気相の希土類塩化物を用いる方法も採用されている。

[プラズマ法に関する文献]

K.Arai et al.:

J. Appl. Phys., 59, P.3430 (1986).

[MCVD法に関する文献]

S.B.Poole et al.:

開昭63-260835号公報に開示されているが、これの原料が高価であることから、一般的には溶液含浸法が主流となっている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明に関連するドーブ方法の実験において、VAD法による石英系多孔質ガラスを用い、溶液含浸法と気相ドーブ法とを比較したところ、溶液含浸法の場合は、既述の文献で報告されている通り、つぎのような長所を確認することができた。

- 1) 比較的高濃度の希土類ドーブが可能である。
- 2) 手法が簡単でドーブ量の再現性がよい。
- 3) 光ファイバ長さ方向にわたるドーバント濃度のバラツキが少ない。
- 4) 二種類以上の元素を共ドーブする場合でも、容易に濃度比を制御することができる。
- 5) 既製の光ファイバ母材製造装置をそのまま使用することができる。
- 6) 不純物の混入も無視できるレベルに留まる。

しかし、溶液含浸法には、つぎのような問題点もみられる。

すなわち、溶液含浸法によるとき、母材（石英系多孔質ガラス）の径方向におけるドーパント濃度率分布が凹形になってしまい、高濃度ドーパした母材の場合は、その外周部に結晶化が生じ、ときには、クラックが発生することもある。

換言すると、透明ガラスとして得られる母材中心におけるドーパント濃度は、ドーパント元素のガラス中への溶解度で決定される上限値に達しない。

導波光の強度分布が、コア中心で大きく、外周部へ向かうほど小さくなる単一モード光ファイバの場合は、希土類元素などのドーパントと光との相互作用が母材中心において最も大きいこと、したがって、コア内のドーパント濃度が均一ないし凸型であることが望ましく、上記のごとき凹形屈折率分布では、実効的に作用する濃度が低い。

もちろん、母材の結晶化部分を化学エッチング（エッチャント：フッ酸と硝酸との混合液）、機械研削などで除去すればよいが、前者の場合は長時間を要するので生産性が低下し、後者の場合は

ていることを特徴とする。

【作用】

本発明方法の場合、ドーブ工程、乾燥工程、加熱処理工程、焼結工程を介して石英系ドーブトガラスが製造される。

ドーブ工程のとき、ドーパントイオンを含む溶液に多孔質ガラス製の母材を浸漬する。

多孔質ガラス母材としては、たとえば、VAD法を介して作製された棒状のものを用い、ドーパントイオンを含む溶液としては、たとえば、Er、Ndのごとき希土類ドーパントイオンを含むものを用いる。

かかる溶液に浸漬された母材中には、その気孔よりドーパントイオンが浸透する。

乾燥工程のとき、ドーパントイオンを含む溶液が含浸した母材から、溶剤（溶媒）たる液体を蒸発させて、溶質たるドーパントイオンを母材に定着させる。

乾燥を終えた母材は、これを酸素雰囲気中で加熱処理し、ドーパントを酸化（＝安定化）させて

母材内部にまでクラックを進行させ、良品の歩留りを低下させる。

本発明はこのような技術的課題に鑑み、ドーブ手段たる溶液含浸法の長所をそのまま残し、短所のみを解消することのことでできる石英系ドーブトガラスの製造方法を提供しようとするものである。

「課題を解決するための手段」

本発明は所期の目的を達成するため、石英系多孔質ガラス製の母材をドーパントイオン溶液に浸漬してその母材中にドーパントイオンを含浸させるドーブ工程と、該ドーブ工程後の母材を乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程後の母材を焼結する焼結工程とを備えた石英系ドーブトガラスの製造方法において、上記乾燥工程を終えた後から上記焼結工程を終えるまでの間、塩素系、臭素系のうちの一種以上のハロゲン化合物ガスを含む還元性雰囲気内、または、塩素系、臭素系のうちの一種以上のハロゲン化合物ガスを含む無酸素雰囲気内で上記母材を加熱処理する加熱処理工程が介在され

もよい。

この際の加熱処理により、VAD法の母材では径方向のドーパント濃度分布が凹形になる。

これは、VAD法による多孔質ガラス母材の一般的傾向として、その多孔質構造が径方向に不均質で中心部よりも外周部の気孔率が大きく、ドーパントの含浸量が中心部よりも外周部が多いからである。

他の一因として、乾燥工程のとき、相対的に乾燥の遅い中心部から乾燥の速い外周部へと溶液が拡散することが考えられる。

乾燥工程後は、母材の加熱処理工程、焼結工程をとる。

その一例として、 SOCl_2 を含み、酸素を含まない雰囲気内で乾燥母材を加熱処理した後、当該母材を完全焼結し、その他例として、 SOCl_2 、Heを含む雰囲気内で乾燥母材を加熱処理すると同時に焼結する。

上記の処理を受けた母材の場合、径方向におけるドーパント濃度分布すなわち屈折率分布が、ほ

ば均一になるか凸形になる。

その理由として、ドーパントがErの場合、次式の反応により酸化、定着したErの一部が再び塩化物となって揮散するとき、母材の外周部（表面に近い部分）ほど、かかる反応が優先的に起きると考えられる。



もちろん、この場合、 ErCl_3 を揮散させることのできる蒸気圧をもつ処理温度（約 900℃以上）が必要である。

上述した加熱処理工程は、Er以外の希土類元素をドーパントとする場合も当然有効であり、さらに、希土類元素以外の遷移金属元素ドーパント、屈折率制御用ドーパントであって気相法による添加が困難なもの、たとえば、Al、アルカリ金属、アルカリ土類金属元素などをドーパントとする場合も有効である。

所要のドーパントを含浸させる多孔質ガラス製の母材も、VAD法のほか、外付け法、ゾルゲル法によるものを採用することができる。

スから機能性光ファイバを製造するときは、たとえば、当該ドーブトガラスをコアガラスとして、その外周に外付け法を介してクラッドガラス層を形成し、しかる後、これを周知の加熱延伸手段により繰引きする。

【実施例】

本発明方法のより具体的な実施例を説明する。

石英系多孔質ガラス製の母材として、VAD法を介して作製された平均嵩密度0.57g/cm³の純石英組成の棒状スートをを用いた。

ドーブ工程のとき、Er、Ybの塩化物を溶解したメチルアルコール溶液内に、上記母材を6時間浸し、その母材中にEr、Ybのドーパントイオンを含浸させた。

溶液中のEr、Ybイオンの濃度は、Er:0.36wt%、Yb:3.7wt%である。

乾燥工程のとき、含浸後の母材から溶媒を蒸発させてその母材を乾燥し、その乾燥工程に引き続き、約950℃の酸素気流中で当該母材を加熱処理して、母材中のEr、Ybを酸化し、これらEr、Ybを

上述した加熱処理雰囲気中の処理ガス、すなわち SOCl_2 の最適分圧値は、ドーパントの種類、含有量、母材の嵩密度、処理温度、処理時間などにより異なるので、これらをパラメータにして、その最適分圧値を設定すればよい。

他の処理ガスとして、 Cl_2 、 SO_2Cl_2 、 SOBr_2 などを採用した場合でも、上記に準じた効果が得られるが、これら処理ガスの場合は、 SOCl_2 よりも還元力が弱いので、母材外周部のドーパントを十分揮散させるためには、そのガス分圧を高くしなければならぬ。

しかし、母材の加熱処理と焼結とを同時に行なうとき、Heに対するこれらのガス分圧が高くなるほど、焼結後のガラスに気泡が残留しやすい問題があり、しかも、光ファイバの製造に用いられる高純度の Cl_2 は、 SOCl_2 に比べ、かなり高価である。

したがって、既述の加熱処理工程は、 SOCl_2 を含む無酸素雰囲気内で実施するのが有利である。

このようにして製造された石英系ドーブトガラ

母材に定着させた。

その後、母材の加熱処理工程と焼結工程とを同時に実施すべく、中心温度1450℃の電気炉内において、母材を2mm/minの速度で下降させながら、当該母材を加熱処理すると同時に焼結した。

このときの電気炉内の雰囲気は、Heと SOCl_2 （ブリングガス：He）とで形成し、炉内の全ガス圧を約1気圧（760Torr）、これに対する SOCl_2 のガス分圧を4.4Torrに設定した。

これら各工程から得られた棒状の焼結ガラス、すなわち、石英系ドーブトガラスを発光分析したところ、そのガラス中のEr濃度は0.078wt%、Yb濃度は0.94wt%であった。多孔質ガラス母材中に含浸されたドーパント濃度に対する焼結ガラスのEr濃度、Yb濃度の割合すなわち残留率は、それぞれEr=21%、Yb=24%であった。

さらに、上記焼結ガラスにつき、二次イオン質量分析機、X線マイクロアナライザにかけて、その径方向にわたるドーパント濃度の分布を測定したところ、Er、Ybは、第1図に示すごとく、ほぼ

均一、やや凸形の分布形状を呈し、結晶化は殆どみられなかった。

上記石英系ドーブトガラス（棒状焼結ガラス）の外周に、外付け法を介してフッ素ドーブトシリカからなるクラッドガラス層を形成し、その後、当該棒状ガラスを加熱延伸して、コア径 $7.5\mu\text{m}$ φ、外径 $125\mu\text{m}$ φの光ファイバを難なく作製することができた。

この光ファイバの最低損失値は、波長 $1.2\mu\text{m}$ において 20dB/km であり、したがって、結晶化による損失増は殆どないといえる。

比較のため、前記と同様の多孔質ガラス母材を用い、前記と同様の各工程にて石英系ドーブトガラス（棒状焼結ガラス）を作製するとき、同時に実施する加熱処理工程、焼結工程の雰囲気を下記のように設定した。

比較例 1

雰囲気： $\text{He}+\text{SOCl}_2$ (O_2 バブリング)

SOCl_2 分圧 = 8.0Torr

O_2 分圧 = 36Torr

なかった。

『発明の効果』

以上説明した通り、本発明方法によるときは、既知のドーブ工程、乾燥工程、焼結工程を介して石英系ドーブトガラスを製造するとき、所定の加熱処理工程を所定の段階で実施するから、機能性光ファイバの素材に適したドーバント濃度分布をもつ石英系ドーブトガラスが、表面の結晶化、クラックなどの製造不良をとまなうことなしに、歩留まりよく得られる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施例において製造された石英系ドーブトガラスのドーバント濃度の分布図、第2図は本発明方法の比較例において製造された石英系ドーブトガラスのドーバント濃度の分布図である。

比較例 2

雰囲気： $\text{He}+\text{Cl}_2$

Cl_2 分圧 = 76Torr

比較例 3

雰囲気： $\text{He}+\text{Cl}_2+\text{O}_2$

Cl_2 分圧 = 36Torr

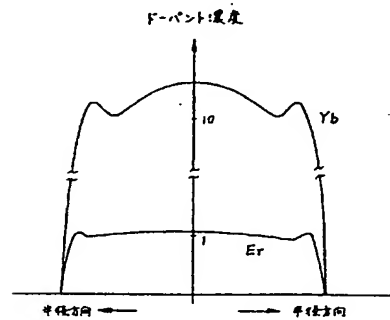
O_2 分圧 = 36Torr

これら比較例で得られた石英系ドーブトガラス（棒状焼結ガラス）につき、そのドーバント濃度の分布を前記と同様に測定したところ、第2図に示すごとく、Er、Ybが凹形の分布形状を呈しており、ガラスの中心部、外周部におけるEr、Ybの濃度差が、いずれも2〜3倍にもなっていた。

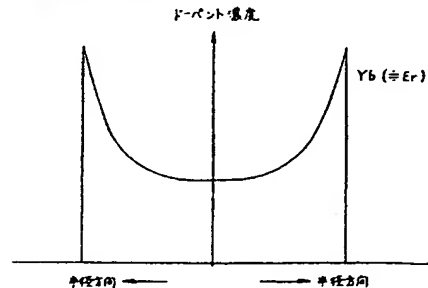
しかも、ガラスの表面が甚だしく結晶化し、クラックが生じていたので、光ファイバの母材として実用することができなかった。

なお、各比較例において、焼結ガラスの透明ガラス化した部分を既述の測定手段で分析したところ、Er、Ybの残留率は、比較例相互で多少の差異はみられたが20〜30%であり、前記実施例と大差

第 1 図



第 2 図



代理人 弁理士 高 藤 義 雄